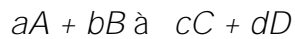


# Réactions chimiques, grandeurs de réaction

## I Avancement de réaction



Une réaction chimique peut s'écrire :  $\sum \nu_i A_i = 0$

$\nu_i$  est le nombre stœchiométrique

à il est **positif** si c'est un **produit**

à il est **néglatif** si c'est un **réactif**

$\rho$  est l'avancement de réaction, il a pour unité la mole et est tel que :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i * \rho$$

à Pour un avancement infinitésimal, on peut écrire :  $d\rho = dn_i / \nu_i$

Si la réaction ne peut se faire que dans le sens direct à partir des conditions initiales, on définit le **taux d'avancement de réaction**  $\tilde{a}$  comme le rapport de la quantité ayant réagi si la réaction était totale dans le sens direct, soit :

$$\tilde{a} = \sum \nu_i n_i(t) / \sum \nu_i n_{i\max} = \rho(t) / \rho_{\max}$$

## II Grandeur de réaction

Pour toute grandeur d'état extensive B, on peut écrire :

$$dB = \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial B}{\partial n_i} \right)_{P, T} dn_i$$

à On pose  $b = \left( \frac{\partial B}{\partial n_i} \right)_{T, P}$

Alors  $b_i$  est la **grandeur molaire partielle associée à B**

Ainsi, la grandeur de réaction de B,  $\sum \nu_i b_i$  se définit telle que :

$$\sum \nu_i b_i = \left( \frac{\partial B}{\partial \rho} \right)_{T, P}$$

On peut faire de même avec l'énergie interne  $\sum \nu_i U$ , l'entropie  $\sum \nu_i S$ , l'enthalpie  $\sum \nu_i H$  et l'enthalpie libre de réaction :

$$\sum \nu_i G = \left( \frac{\partial G}{\partial \rho} \right)_{T, P} = \sum \nu_i \tilde{\mu}_i$$

où  $\tilde{\mu}_i$  est le **potentiel chimique** de  $i$  :  $\tilde{\mu}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P}$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n_i, P} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum \nu_i G d\rho$$

Or  $G = H - TS$  ;  $H = U + PV$  ;  $dU = \delta W + \delta Q$

à Pour un système fermé sans changement de composition :

$$dG_{\text{rev}} = dG = VdP - SdT$$

$$\text{d'où } S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \rho} \text{ et } V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \rho}$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_f G dp$$

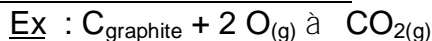
### III\_ Grandeurs propres et standards de réaction

On appelle la réaction de référence, la réaction entre les réactifs selon les quantités stœchiométriques correspondantes, sans qu'ils soient mélangés, pour donner les produits, non mélangés ; chaque constituant est dans son état de référence.

Grandeurs propres de réaction :  $\sum_r H^*$ ,  $\sum_r S^*$ ,  $\sum_r G^*$   
à Sous la pression standard  $P^0 = 1 \text{ atm}$ , on a les grandeurs de réaction standards :  $\sum_r H^0$ ,  $\sum_r S^0$ ,  $\sum_r G^0$ .

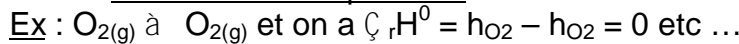
### IV\_ Grandeurs de formation

La réaction de formation standard d'un composé correspond à la formation d'une mole de ce composé à une température donnée à partir de ses éléments dans leur état standard de référence.



L'état standard de référence d'un élément se réfère à celui du corps simple correspondant, thermodynamiquement stable à la température considérée et sous la pression standard.

La grandeur standard de formation d'un élément dans son état standard de référence est nulle à toute température.



⊖ Par convention, en solution aqueuse on admet pour  $H_3O^+$  ou  $H^+$  que  $\sum_r H^0 = 0$ ,  $\sum_r G^0 = 0$ ,  $\sum_r S^0 = 0$  et  $C_p^0 = 0$  à toute température.

### V\_ Enthalpie de réaction et énergie interne de réaction

#### A. Réaction isotherme et isochoire

Soit U, une grandeur extensive, alors on a :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,p} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,p} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T,V} dp$$

à La réaction est isotherme ( $dT = 0$ ) et isochoire ( $dV = 0$ ) :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T,V} dp = \sum_r U dp \quad \text{et} \quad dU = \hat{O}Q_V \quad (dV = 0 \Rightarrow \hat{O}W = 0 \text{ et } \hat{O}W' = 0)$$

Pour une réaction allant de 0 à  $p_f$  et n'incluant que des gaz parfaits :

$$Q_V = \zeta_r U^0 P_f$$

e Approximation : on appliquera tout de même cette formule à des états autres que le gaz parfait ( approximation souvent juste )

## B. Réaction isotherme et isobare

Soit H, une grandeur extensive, alors on a :

$$dH = (\hat{H} / \hat{T})_{P,P} dT + (\hat{U} / \hat{P})_{T,P} dP + (\hat{U} / \hat{P})_{T,V} dP$$

à La réaction est isotherme (  $dT = 0$  ) et isobare (  $dP = 0$  ) :

$$dH = (\hat{H} / \hat{P})_{T,V} dP = \zeta_r H dP \text{ et } dH = \hat{Q}_V \text{ ( } \hat{W}' = 0 \text{ )}$$

Pour une réaction allant de 0 à  $P_f$  et n'incluant que des gaz parfaits :

$$Q_P = \zeta_r H^0 P_f$$

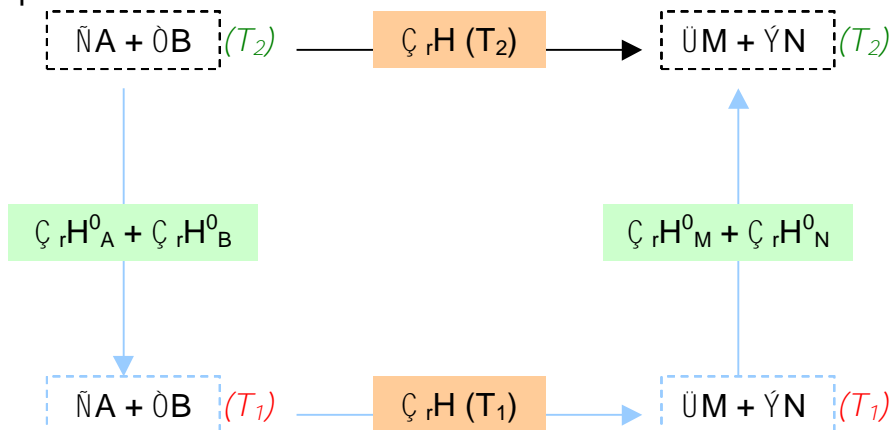
## C. Influence de la température sur $\zeta_r H^0$ :

Soit  $\bar{N}A + \bar{O}B \rightarrow \bar{U}M + \bar{Y}N$

à Tous les constituants sont à la température  $T_2$  et sous un bar

è Réaction standard

On peut l'étudier d'une autre manière :



On en déduit ainsi la formule de Kirschloff :

$$\zeta_r H^0 (T_2) = \zeta_r H^0 (T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum \bar{Y}_i C_{Pi}^0 dT$$

Sans oublier que  $\zeta_r H^0 = \zeta_r U^0 + RT(\sum \bar{Y}_i)_{\text{gaz}}$

## D. Réactions endo et exothermique

La réaction est endothermique si elle s'accompagne d'une absorption de chaleur. La réaction est exothermique si elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Donc pour une réaction entre gaz parfaits ( et dans la pratique, pour la totalité des réactions chimiques ) :

- | Pour une réaction à  $V = \text{cte}$  è  $Q_V = \zeta_r U^0$
- | Pour une réaction à  $P = \text{cte}$  è  $Q_V = \zeta_r H^0$

Quand la réaction n'est ni endothermique, ni exothermique, on dit qu'elle est athermique ( ex : réaction d'estérification ).

## E. Calcul de $\zeta_r H^0$

### 1) Loi de Hess

La loi de Hess rapporte que la chaleur de réaction est indépendante du nombre et du type des étapes intermédiaires ( seuls les états initial et final comptent ).

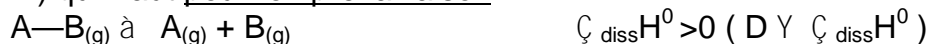
è On peut calculer l'enthalpie standard d'une réaction grâce aux enthalpies standard de formation des composés :

$$\zeta_r H^0 = \sum \gamma_i * \zeta_f H^0_i$$

On peut aussi décomposer la réaction en d'autres réactions dont on connaît les  $\zeta_r H^0$ .

### 2) Énergie de liaison

L'enthalpie de dissociation  $\zeta_{diss} H^0$  d'une liaison A—B correspond à l'énergie ( notée D ) qu'il faut pour rompre la liaison :



à Tous les atomes doivent être à l'état gazeux.

La connaissance des énergies de liaison permet de calculer les enthalpies de réaction :

$$\zeta_r H^0 = \sum D_{réactifs} - \sum D_{produits} \text{ et } D \gamma \zeta_{diss} H^0$$

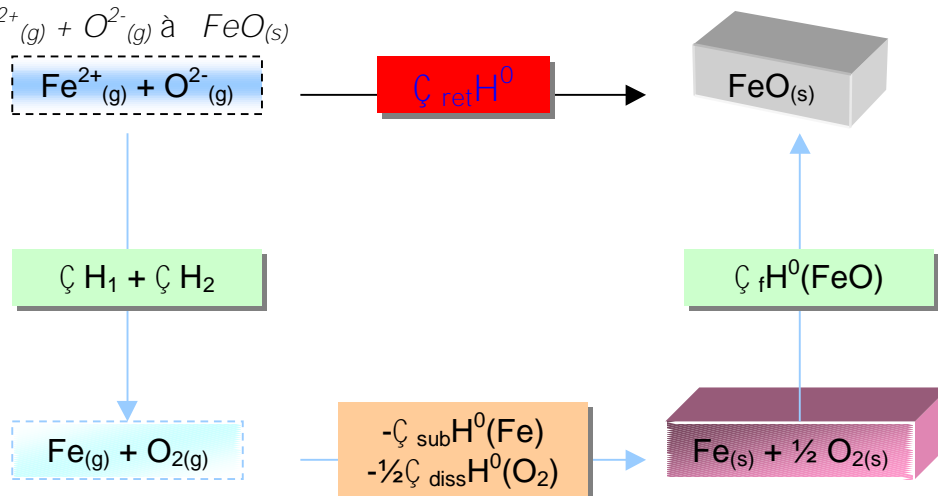
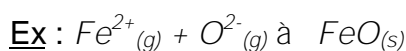
### 3) Définitions particulières

q Réaction de combustion :

C'est la réaction d'une mole de composé avec la quantité suffisante de  $O_{2(g)}$  pour la transformer en  $CO_{2(g)}$  et  $H_2O_{(g)}$ .

q Enthalpie ( énergie ) réticulaire :

Elle correspond à la formation du cristal à partir des ions à l'état gazeux. L'enthalpie réticulaire peut être déterminée à partir d'un cycle de Born-Haber.

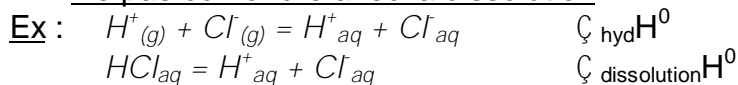


$$\zeta_{ret} H^0 = \zeta H_1 + \zeta H_2 - \zeta_{sub} H^0(Fe) - \frac{1}{2} \zeta_{diss} H^0(O_2) + \zeta_f H^0(FeO)$$

q Réaction d'hydratation :

C'est l'énergie pour faire passer des ions de l'état gazeux à l'état aqueux.

**h** Ne pas confondre avec la dissolution



Pour un sel, les enthalpies de dissolution et d'hydratation sont reliées par l'enthalpie réticulaire telles que :  $\zeta_{dissolution}H^0 = \zeta_{hyd}H^0 - \zeta_{ret}H^0$

## F. Entropie de réaction

Pour un composé pur formant un cristal parfait à 0 K, l'entropie molaire standard peut se déterminer comme suit :

$$s^0(T) = \int_0^{T_{fus}} C_{P(sol)} dT/T + \zeta_{fus}H^0/T_{fus} + \int_0^{T_{eb}} C_{P(l)} dT/T + \zeta_{vap}H^0/T_{eb} + \int_{T_{eb}}^T C_{P(g)} dT/T$$

à Dans cet exemple, le composé est gazeux et n'existe que sous une seule forme allotropique.

$$\zeta_r S^0 = \sum \gamma_i S^0_i$$

On peut ainsi calculer un changement de température :

$$\zeta_r S^0(T_2) = \zeta_r S^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \zeta_r C_P^0 dT/T$$

Où  $\zeta_r C_P^0 = \sum \gamma_i C_P^0_i$

## G. Enthalpie libre de réaction

$G = H - TS$ , ainsi  $\zeta_r G(T) = \zeta_r H(T) - T \zeta_r S(T)$

I Détermination de  $\zeta_r G^0$  :

$$\begin{aligned} \zeta_r G^0 &= \zeta_r H^0 - T \zeta_r S^0 \\ &= \sum \gamma_i \zeta_r G^0_i \\ &= \sum \gamma_i \mu^0_i \\ &= -RT \ln K \end{aligned}$$

# IV Evolution spontanée d'une réaction chimique, équilibre, déplacement de l'équilibre

## A. Évolution spontanée d'une réaction chimique

L'affinité chimique A est donnée par :  $A = -\zeta_r G^0$

Soit  $G = H - TS$  è  $dG = dH - dTS$

à Pour une réaction à P et T ctes :  $dG_{T,P} = dH_{T,P} - T dS_{T,P}$

Avec  $dH_{T,P} = \hat{O}Q_P = -T \hat{O}S_{ext}$

è D'où  $dG_{T,P} = -T\hat{O}S_u$  or  $dG_{T,P} = \zeta_r G * dp_{T,P}$   
 On sait que  $\hat{O}S_u > 0$  è  $dG_{T,P} < 0$  è  $\zeta_r G * dp_{T,P} < 0$

- q Si  $\zeta_r G < 0$ , alors  $dp > 0$ , le système évolue dans le *sens direct*
- q Si  $\zeta_r G > 0$ , alors  $dp < 0$ , le système évolue dans le *sens indirect*
- q À l'équilibre :  $\hat{O}S_u = 0$  et  $\zeta_r G = 0$

## B. Expression du potentiel chimique pour des systèmes idéaux

⊖ Gaz parfaits

| Sous pression constante

$$\ddot{U}_T^*(P) = \ddot{U}_T^0 + RT \ln P_T/P^0$$

| Mélange de gaz parfaits

Le gaz se comporte de la même manière sous sa pression partielle :

$$\ddot{U}_i^*(P) = \ddot{U}_i^0 + RT \ln P_i/P^0$$

Où  $P_i = P_T * n_i/n_T$

⊖ Solution idéale

$$\ddot{U}_i(P) = \ddot{U}_{i,C}^0 + RT \ln C_i/C^0$$

⊖ Potentiel chimique du solvant et potentiel chimique dans une phase solide

| Solvant

$$\ddot{U}_s(P) = \ddot{U}_s^*(T,P) + RT \ln n_s/n_T$$

à La pression a peu d'influence sur une phase liquide :

$$\ddot{U}_s = \ddot{U}_s^0 + RT \ln n_s/n_T$$

| Solide

$$\ddot{U}_{sol}(P) = \ddot{U}_{sol}^0(T) + RT \ln n_{sol}/n_T$$

à Pour un solide pur :  $n_{sol}/n_T = 1$  et  $\ddot{U}_{sol} = \ddot{U}_{sol}^0$

## C. Constante d'équilibre

Soit  $\zeta_r G = \sum \dot{Y}_i \ddot{U}_i$  et  $\ddot{U}_i = \ddot{U}_i^0(T) + RT * \ln (P_i/P^0)$

$$\text{è } \zeta_r G = \sum \dot{Y}_i \ddot{U}_i^0 + RT \sum [\dot{Y}_i * \ln (P_i/P^0)] = \zeta_r G^0 + RT * \ln [\sum (P_i/P^0)^{\dot{Y}_i}]$$

à à l'équilibre,  $\zeta_r G = 0$  :

$$\zeta_r G^0(T) = - RT \ln K^0$$

La constante d'équilibre ne dépend que de la température et n'a pas de dimension.

## D. Influence de la température sur la constante d'équilibre

Pour une réaction entre gaz parfaits, la constante d'équilibre ne dépend que de la température. Pour les solides et liquides, elle dépend aussi très faiblement de la pression. On considérera qu'elle ne dépend que de la température.

$$\ln K^0 = -\zeta_r G^0 / RT \quad \text{et} \quad d(\ln K) / dT = \zeta_r G^0 / RT^2 - d\zeta_r G^0 / RT dT$$

$$\text{Or } \zeta_r G^0 / dT = -\zeta_r S^0$$

$$\text{D'où } d(\ln K^0) / dT = (\zeta_r G^0 + T\zeta_r S^0) / RT^2 = \zeta_r H^0 / RT^2$$

$$d(\ln K^0) / dT = \zeta_r H^0 / RT^2$$

**Loi de Van't Hoff**

## E. Évolution d'une réaction en fonction des quantités initiales

Soit  $Q_r = \prod (P_i / P^0)^{\nu_i}$ , le quotient de réaction, alors :

$$\zeta_r G = RT \ln (Q / K^0)$$

z Si  $Q < K^0$  à  $\zeta_r G < 0$  è *Sens direct*

z Si  $Q > K^0$  à  $\zeta_r G > 0$  è *Sens indirect*

## F. Déplacement de l'équilibre chimique

**Principe de Le Châtelier** : "Tout système tend à réagir en modérant les effets de la perturbation qu'on lui fait subir en s'y opposant."

<i>Variations de l'environnement</i>	<i>Sens de réaction</i>
Réaction endothermique ( $\zeta_r H > 0$ )	
Quand la température augmente	Sens direct
Quand la température diminue	Sens indirect
Réaction exothermique ( $\zeta_r H < 0$ )	
Quand la température augmente	Sens indirect
Quand la température diminue	Sens direct
Pour une température et un K constants	
◆ Quand la pression augmente	Le nombre de moles diminue
◆ Quand la pression diminue	Le nombre de moles augmente
On ajoute des réactifs	Sens direct
On ajoute des produits	Sens indirect
Addition d'un gaz inerte :	
q Si $\zeta_r \nu = 0$	Aucun changement
q Si $\zeta_r \nu \neq 0$ et V est constant	Aucun changement
q Si $\zeta_r \nu \neq 0$ et P est constante	Le nombre de moles augmente
Addition de solvant	Le nombre de moles augmente